Ueber die

α-Ditolylpropionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

grossherzoglich badischen Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

eingereicht von

August Haiss

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1882.

Ueber die

α-Ditolylpropionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

grossherzoglich badischen Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

eingereicht von

August Haiss

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0111

Einleitung.

Die raschen Fortschritte, welche die organische Chemie in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, haben zumeist ihren Grund in der seitdem erfolgten erheblichen Ausbildung der synthetischen Methoden.

Von diesen haben sich besonders fruchtbringend diejenigen erwiesen, welche auf eine Vereinigung gleichartiger oder verschiedener Moleküle durch Kohlenstoffverkettung gerichtet sind.

Man hat diese besonderen Formen der Vereinigung mehrerer organischer Stoffe zu einem Ganzen unter dem gemeinsamen Namen „Condensation“ zusammengefasst.

Unter den Condensationen selbst sind wiederum diejenigen besonders bedeutungsvoll, bei welchen die Verkettung der Kohlenstoffatome zweier Stoffe gebunden ist an den Austritt von Wasser, dessen Bestandteile zuvor an den sich vereinigenden Kohlenstoffatomen hafteten; denn es haben die von Baeyer[1]), Kekulé[2]) und neuerdings von Lieben und Zeisel[3]) angestellten Untersuchungen in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass die im Pflanzenreich sich findenden Stoffe nach ganz gleichartigen Synthesen entstehen und daher durch den

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, S. 63.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 162, S. 107. und Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. II, S. 365.

3) Wiener Monatshefte. 1880, S. 818.

Zusammentritt zweier oder mehrerer Stoffe in Folge geeigneter Wasserabspaltung in ganz derselben Weise künstlich dargestellt werden können.

Auch aus der Brenztraubensäure, einem zu Condensationen sehr geeigneten Stoff, sind im Laufe der Zeit eine grössere Anzahl Körper dargestellt worden, von welchen einige besonders deshalb interessant sind, weil sie gewissen Pflanzenerzeugnissen z. B. den Akaloïden und aromatischen Säuren entweder nahestehen oder völlig entsprechen.

Die Condensationen der Brenztraubensäure verlaufen aber nicht mehr in so leicht verfolgbarer und zu deutender Weise, wie z. B. die des Aldehyds der Essigsäure, welcher sich von ihr nur durch den Mindergehalt von CO_2 unterscheidet. Dennoch lässt sich ein Einblick in ihren Verlauf gewinnen, wenn man sich stets die Erfahrungen, welche man bei den Condensationen des Essigsäurealdehyds gewonnen hat, und die typische Eigenschaft der Aldehyde, durch geeignete wasserzuführende Agentien in Alkohole und Säuren umgewandelt zu werden, vor Augen hält, wie das von Böttinger in seiner Schrift „die Condensationen der Brenztraubensäure“ [1]) geschehen ist.

Bezüglich der Condensationen des Essigsäurealdehyds fand zunächst Kekulé [2]), dass verdünnte Chlorzinklösung aus Essigsäurealdehyd Wasser abspaltet. Zwei Moleküle Essigsäurealdehyd verlieren ein Molekül Wasser und treten zu einem Molekül Crotonaldehyd zusammen.

Wurtz [3]) lehrte später die Condensation des Essigsäurealdehyds unter dem Einflusse von verdünnter Salzsäure zu Aldol, d. i. β Oxybuttersäurealdehyd kennen.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 208. S. 122.

2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. II, S. 365.

3) A. a. O. V, S. 326.

Das Aldol besitzt die Molekulargrösse von zwei Molekülen Aldehyd, durch deren Vereinigung es entstanden sein muss; es unterscheidet sich vom Crotonaldehyd durch den Mehrgehalt von Wasser und ist ausserordentlich geneigt, sich in Crotonaldehyd zu verwandeln. Die Bildung des Aldols kann man sich etwa wie folgt denken.

Es darf angenommen werden, dass der Aldehyd unter dem Einflusse der verdünnten Salzsäure zunächst Wasser aufnimmt und in das hypothetische Glycol $CH_3 - C\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix} = CH_3CHO + H_2O$ übergeht, welches aber im Momente der Bildung auf noch unangegriffenen Aldehyd einwirkt und im Sinne der folgenden Gleichung Aldol erzeugt.

$$CH_3 . C\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} + HCH_2 . CHO = CH_3 . C\frac{H}{OH}CH_2 . CHO + H_2O.$$

Wurtz selbst denkt sich auf Grund der Beobachtung einiger chlorhaltiger Zwischenglieder den Verlauf des Prozesses etwas anders; im Prinzipe stimmt aber seine Ansicht mit der vorhin erwähnten überein.[1])

Nach ihm verläuft der Prozess in zwei Phasen.

$$CH_3CHO + HCl = CH_3 . CH\,C\begin{matrix}H\\OH\\Cl\end{matrix}.$$

$$CH_3 . C\begin{matrix}OH\\H\\Cl\end{matrix} + CH_3 . CHO = CH_3 . CHOH . CH_2 . CHO + HCl.$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von der obigen nur darin, dass in ihnen elektronegatives Chlor da steht, wo sich in ersterer die elekronegative Hydroxylgruppe vorfindet.

Die soeben erwähnten Condensationen erleidet der Essigsäurealdehyd auch bei Einwirkung verschiedener Salzlösungen z. B. von ameisensauren, essigsauren oder weinsauren Alkalien,

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIV, S. 2070.

also unter dem Einfluss von Substanzen, welche auch in Pflanzensäften vorkommen.

Aus diesen Condensationen lassen sich folgende zwei Schemate für die Condensation der Aldehyde ableiten.

$$R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown R\end{matrix} + 2\,XH = R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup X_2 \\ \diagdown R\end{matrix} + H_2O.$$

$$R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown R\end{matrix} + XH = R.C\begin{matrix}\diagup OH \\ - X \\ \diagdown R\end{matrix}.$$

Zahlreiche Untersuchungen verschiedener Forscher haben nun gezeigt, dass diese Condensationen dem Essigsäurealdehyd nicht eigenthümlich sind, sondern durch dieselben vielmehr die grossen Körpergruppen der Aldehyde und der nahe verwandten Ketone charakterisirt werden. Namentlich haben die Arbeiten Baeyers [1]) und Claisens [2]) dazu beigetragen, den Verlauf mancher Condensation im Voraus erkennen zu lassen; wies doch Baeyer schon in einer Nachschrift zu der Abhandlung „Ueber einige Condensationsprodukte des Acetons“, und ebenso Kekulé auf die Gesetzmässigkeit hin, dass die Aldehydgruppe stets bei demjenigen mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome eingreift, welches der CO oder der CO_2H Gruppe benachbart ist.

Das unter Wasserstoffabgabe in eine Bindung tretende Kohlenstoffatom braucht darum nicht vollständig mit Wasserstoff abgesättigt gewesen zu sein; jedoch müssen nach den Erfahrungen des Herrn Claisen mit dem Kohlenstoffatom wenigstens zwei Wasserstoffatome verbunden sein, wenn es condensiren soll.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 297.

2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV, S. 345.

Der Vorgang bei der Condensation der Brenztraubensäure mit Essigsäure[1]) entspricht dem der Bildung des Crotonaldehydes, insoferne sich ein Molekül Essigsäure mit einem Molekül Brenztraubensäure unter Wasserausscheidung zu Citraconsäure vereinigt.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(O + H_2)CH \,.\, COOH \\ | \\ COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = CH \,.\, COOH \,. \\ | \\ COOH \end{array}$$

Condensation unter Wasseraustritt findet statt, wenn auf eine Mischung von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure Salzsäuregas einige Zeit einwirkt. Es entsteht Cinnamylameisensäure.[2])

$$C_6H_5 \,.\, C\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown (O + H_2) \end{array} CH \,.\, CO \,.\, COOH =$$

$$H_2O + C_6H_5CH = CH - CO - COOH \,.$$

In diesem Falle scheint also die concentrirte Salzsäure wesentlich als wasserentziehendes Mittel, wie z. B. Chlorzink zu wirken; man hat wenigstens gewässertes Bittermandelöl oder das Chlorhydrat des Bittermandelöls als Zwischenglieder des Processes nicht beobachten können.

Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln z. B. von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Brenztraubensäure treten zwei unvollständig reducirte Moleküle derselben zu Dimethylweinsäure[3]) zusammen.

Die Bildung der Dimethylweinsäure entspricht ganz der des Pinakons und muss wie diese erklärt werden.

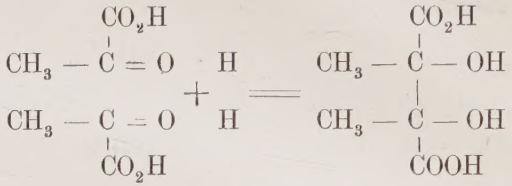
---

1) Böttinger, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. IX, S. 1821.

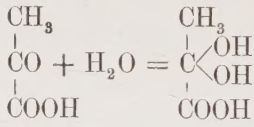
2) Claisen und Claparède, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, S. 2472.

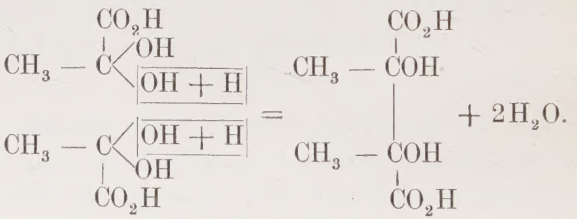
3) Böttinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1064.

Entweder wird der Gruppe = C = O zunächst nur ein Wasserstoffatom zugeführt, so dass sie zu dem ungesättigten, also mit einer dem nascirenden Zustand eigenen Verwandtschaft ausgestatteten Gebilde wird



oder aber die Gruppe = C = O geht durch Wasseraufnahme zunächst in den gesättigten Atomcomplex = $C\langle^{OH}_{OH}$ über, dem hernach durch das Reduktionsmittel Sauerstoff resp. Hydroxyl entzogen wird.





Beide Vorstellungen erklären auch die Reduktion der Brenztraubensäure zu Milchsäure, welche Wislicenus[1]) durch Behandeln der Brenztraubensäure mit Jodwasserstoff zuerst erhalten hat.

---

1) Annalen der Chem. u. Pharm. 126, S. 230, und 76, S. 225.

Wird Brenztraubensäure mit wenig Barythydrat und Wasser gekocht, so setzt sie sich in Kohlensäure, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure um.

Es scheint, dass der Baryt die Brenztraubensäure veranlasst die Elemente des Wassers in der Art aufzunehmen, dass sich das eine Molekül der Säure vorwiegend des Sauerstoffs, das andere des Wasserstoffs des Wassers bemächtigt, so dass in Folge dieses Vorgangs, der eine Spaltung der oxydirten Moleküle bedingt, Kohlensäure, Essigsäure und Milchsäure entstehen.

$$2C_3H_4O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_3H_6O_3 .$$

Die sich im nascirenden Zustand befindlichen, wahrscheinlich noch unfertigen Säuren wirken jedoch sofort auf einander ein und erzeugen unter Wasserabspaltung Brenzweinsäure.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ |\ /H \\ C(OH + H)CH_2 . COOH \\ | \\ COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH - CH_2 - COOH . \\ | \\ COOH \end{array}$$

Diese Vorstellung über die Entstehungsweise der Brenzweinsäure hat gegenüber der früher auch von Böttinger[1]) geäusserten, wonach bei der Condensation zunächst Oxybrenzweinsäurealdehyd entstehen soll, der sich in Folge intramolekularer Processe in Brenzweinsäure umsetze, den Vorzug voraus, dass sie mit den Thatsachen besser harmonirt. Sie wird in gewissem Sinne bestätigt durch die Synthese Conrads[2]), welcher bei der Einwirkung des Natracetessigaethers auf α-Brompropionsäureaether Brenzweinsäureaether erhielt.

Ein steter Begleiter der Brenzweinsäure ist die Uvinsäure, deren Carboxylderivat, die sogenannte Carbopyrotritar-

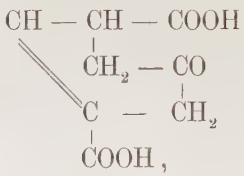
1) Böttinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges. IX. S. 839.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 188, S. 226.

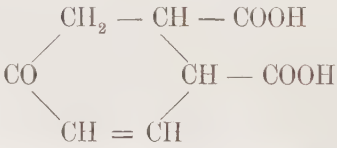
säure, von Harrow als Produkt der Schwefelsäurespaltung des Diacetsweinsäureesters erhalten worden ist.[1])

Wie die Bildung der Uvinsäure aus Brenztraubensäure erfolgt, darüber hat Böttinger mehrere Ansichten mitgetheilt, die aber hier übergangen werden können, weil, wie mir Herr Dr. Böttinger neuerdings mitgetheilt hat, das Studium eines bei der Destillation der Uvinsäure mit Natronkalk auftretenden nach Pfeffermünz, dem Suberon ähnlich, riechenden Oeles die Frage nach der Constitution der Uvinsäure erledigen dürfte.

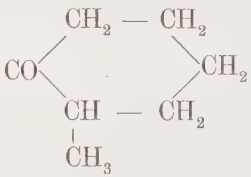
Sollte die Carboxylpyrotritarsäure die nebenstehende



oder vielleicht die von Böttinger aufgestellte Formel



besitzen, so muss sie in verwandtschaftlicher Beziehung zum Suberon stehen, wenn diesem die zweite der von Spiegel[2]) aufgestellten Formeln zukommt.



1) Annal. der Chem. u. Pharm. 201, S. 141.
2) A. a. O. 211, S. 118.

Kocht man jedoch eine wässerige Lösung der Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser, so besteht der entstehende weisse, pulverige Niederschlag aus kohlensaurem, oxalsaurem, uvitinsaurem und uvitonsaurem Baryt.[1])

Die Säuren, welche diese Salze bilden, sind aber keine direkten Abkömmlinge der Brenztraubensäure, sondern Produkte der Zersetzung einer von Böttinger in seiner Dissertation ausführlicher beschriebenen und Hydruvinsäure genannten syrupösen, nicht flüchtigen Säure. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$ und entsteht durch Condensation zweier Moleküle α-Dioxypropionsäure, die selbst durch Aufnahme von einem Molekül Wasser aus der Brenztraubensäure erzeugt wird.

$$CH_3 - \underset{\substack{|\\ COOH}}{CO} + H_2O = CH_3 - C\frac{OH}{OH}COOH.$$

$$\begin{array}{l} CH_3 - C\frac{OH}{OH}COOH \\ \quad + \\ CH_3 - C\frac{OH}{OH}COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 - C\frac{OH}{}COOH \\ \qquad\qquad\quad >O \\ CH_3 - C\frac{}{OH}COOH \end{array}.$$

Die Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ ist das Produkt einer complexen Condensation der Hydruvinsäure resp. Brenztraubensäure. Man kann sie sich entstanden denken als Einwirkungsprodukt von vier Molekülen Brenztraubensäure aufeinander und auf Wasser, in der Art, dass sie nebst Kohlensäure und Oxalsäure die Oxydationsprodukte eines zunächst erzeugten complicirten Gebildes sind. Der dem zu dieser Oxydation erforderlichen Sauerstoff entsprechende Wasserstoff würde eine gewisse Menge Brenztraubensäure resp. Hydruvinsäure reduciren. Thatsächlich bildet sich bei dem Processe auch eine Substanz, die Uvitoninsäure, welche als Reduktionsprodukt zu betrachten ist.

---

1) Finckh, Annal. d. Chem. u. Pharm. 122, S. 182.

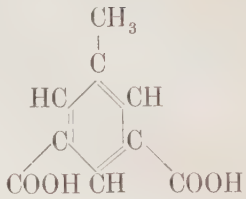
$$CH_3 - C\begin{vmatrix} O \\ H_2 \end{vmatrix} - |COO|H$$

$$CH - C\begin{vmatrix} O \\ H_2 \end{vmatrix} - COOH$$

$$CH - C\begin{vmatrix} O \\ H_2 \end{vmatrix} - COOH \qquad + H_2O =$$

$$CH - |CO - COOH|$$

$$H_2 + 4H_2O + CO_2 + C_2H_2O_4 +$$



Die Condensation der Brenztraubensäure zu Uvitinsäure ähnelt der Condensation des Acetons zu Mesitylen insoferne, als diese aromatischen Substanzen in die Klasse der symmetrischen Triderivate des Benzols gehören.

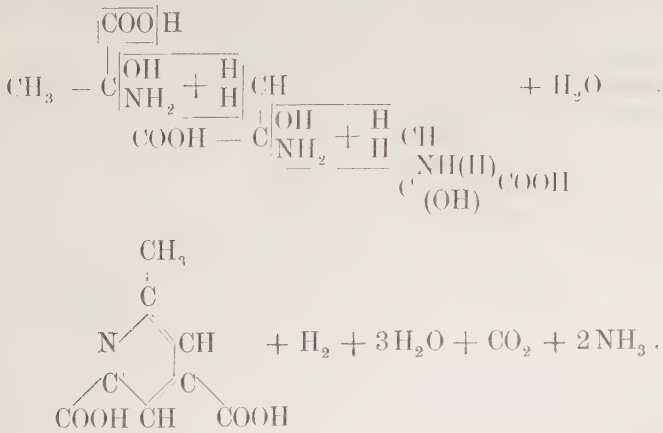
Die Uvitonsäure denkt sich Böttinger durch Condensation zweier Moleküle Brenztraubensäure mit der bei der Bildung der Uvitinsäure erzeugten Milchsäure entstanden.

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | \\ HC|OH + H| & OCO & |H + HO| & COH & = \\ | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COOH \end{array}$$

$$2H_2O + \begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | \\ HC & - O - & C & - O - & COH \\ | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COOH \end{array}.$$

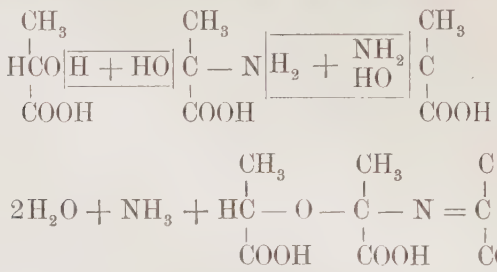
Auch unter dem Einflusse des Ammoniaks und Wassers erleidet die Brenztraubensäure ebenso interessante als bedeutungsvolle Condensationen. Versetzt man eine ätherische oder alkoholische Lösung der Brenztraubensäure mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, ein Gemenge von imidobrenztraubensaurem Ammoniak und imidobrenztraubensaurem Amid. Durch Kochen wird dieser Niederschlag in Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Uvitoninsäure und Uvitaminsäure zerlegt.[1])

Die Uvitoninsäure und Uvitaminsäure soll nach Böttinger in ähnlicher Weise wie die Uvitinsäure und Uvitonsäure entstehen. Die Uvitoninsäure, Uvitaminsäure und Kohlensäure entstehen hienach aus der Imidobrenztraubensäure unter dem Einflusse des Wassers in der Weise, dass drei Moleküle Imidobrenztraubensäure sich zu einem Complexe vereinigen, welcher durch die Einwirkung des Sauerstoffs des Wassers in Kohlensäure und Uvitoninsäure, das ist Picolindicarbonsäure, zerfällt.



1) Böttinger, Berichte d. deutsch. chem. Gesell. XIV, S. 67. Annal. d. Chem. u. Pharm. 208. S. 122.

Die dem verbrauchten Sauerstoff äquivalente Menge Wasserstoff reducirt einen weiteren aus drei Molekülen Imidobrenztraubensäure bestehenden Complex unter Abspaltung von Ammoniak zu Uvitaminsäure, welch letztere man sich auch durch Vereinigung von einem Molekül Milchsäure mit zwei Molekülen Brenztraubensäure und Ammoniak erzeugt denken kann. Nach Böttinger besitzt die Uvitaminsäure die Zusammensetzung $C_9H_{13}NO_7$ und die aufgelöste Formel:



Wendet man an Stelle des Ammoniaks Anilin an, so erhält man an Stelle der Imidobrenztraubensäure Anilbrenztraubensäure, welche sich bei der Einwirkung des Wassers in eine Aniluvitoninsäure umwandelt. Die Aniluvitoninsäure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Chinolin, während man der Theorie nach ein methylirtes Chinolin erwarten sollte, welches verwandt sein müsste mit der von Döbner und Miller gewonnenen Base.[1])

Diese soeben erwähnten Condensationen sind desshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen und zu Produkten führen, welche wie die Picolindicarbonsäure oder das Chinolin mit Abkömmlingen der Alkaloide identisch sind. Man darf also schliessen, dass letztere in der Pflanze durch ähnliche Condensationen entstehen.

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV. S. 2812.

Eine sehr bemerkenswerthe und, wenn man von der obengegebenen Auffassung der Aldolbildung absieht, einzig dastehende Condensation erleidet ein Substitutionsprodukt der Brenztraubensäure, die Bibrombrenztraubensäure, mit Benzol und Toluol unter dem Einflusse kalt gehaltener concentrirter Schwefelsäure.

Wird nämlich einer kalt gehaltenen Lösung der Bibrombrenztraubensäure in Schwefelsäure allmählich die berechnete Menge Benzol zugesetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Condensationsprodukt Dibromatrolactinsäure in Krystallen aus, welche sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in Atrolactinsäure[1]) überführen lässt.

$$\begin{array}{l} CH\,Br_2 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + HC_6H_5 = \begin{array}{l} CH\,Br_2 \\ | \\ C\,OH \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} .$$

$$\begin{array}{l} CH\,Br_2 \\ | \\ C\,OH \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + 4\,Na + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\,OH \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,NaBr + 2\,NaOH .$$

Mit dieser schönen Synthese der Atrolactinsäure wurde der lang geführte Streit über die Formeln dieser Säure und der isomeren Tropansäuren ausgetragen. Die Formeln wurden noch bestätigt durch die einige Zeit nachher von Spiegel[2]) aufgefundene, allerdings nur mangelhafte Ausbeute liefernde Darstellungsmethode der Atrolactinsäure aus Acetophenon, Cyankalium und Salzsäure.

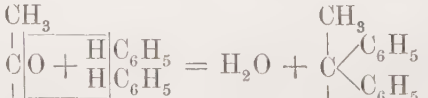
Anders wie ihr Bibromsubstitutionprodukt verhält sich die Brenztraubensäure selbst gegen aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure.

1) Böttinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1881. S. 1595.
2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1352.

So erhielt Böttinger[1]) bei Anwendung der folgenden Stoffe, Benzol, Toluol, Aethylbenzol, Cumol, Metaxylol, Cymol, Mesitylen etc. schön krystallisirende Säuren, welche an Stelle des Ketonsauerstoffes zwei aromatische Radikale enthalten. Ob die neben diesen schön krytallisirenden Säuren in kleiner Menge auftretenden schmierigen Produkte isomere Säuren sind, in welchen die Seitenkette des aromatischen Kohlenwasserstoffs die Condensation einging, konnte nicht ergründet werden.

Die Brenztraubensäure liefert, wie Böttinger gefunden aber noch nicht publicirt hat, mit fast allen Phenolen und vielen Phenolcarbonsäuren Condensationsprodukte. Bemerkenswerth hiebei ist, dass alkylirte Phenole meist condensiren, während dies mit acetylirten und benzoylirten Phenolen, so weit dieselben bisher studirt wurden, nicht der Fall zu sein scheint. Mit Pyrogallol z. B. liefert die Brenztraubensäure zwei Stoffe; der eine löst sich in Wasser sehr leicht und liefert mit Alkalien blaue Lösungen, die sich auf Zusatz von Säuren röthen, der zweite ist wahrscheinlich das Anhydrid des ersteren und ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Durch vorsichtiges Eintröpfeln von Benzol in ein auf -10^0 C abgekühltes Gemisch von Schwefelsäure und Brenztraubensäure hat Böttinger die α-Diphenylpropionsäure gewonnen, welche identisch ist mit der Diphenylmethylessigsäure, die Thörner und Zinke[2]) durch Oxydation des Acetophenonpinakolins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielten.



1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1595.
2) A. a. O. 1878, S. 1993.

Wendet man statt Benzol Toluol an, so erhält man die schon von Böttinger [1]) beschriebene α-Ditolylpropionsäure, deren genaue Untersuchung ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Böttinger unternommen habe.

Bevor ich aber mit der Darlegung meiner eigenen Versuche beginne, will ich einige Worte anführen über die Art und Weise, in welcher Böttinger die Brenztraubensäure darstellt.

---

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1596.

Darstellung der Brenztraubensäure.

Bekanntlich kann man die Brenztraubensäure aus verschiedenen Säuren durch trockene Destillation gewinnen; so erhielt sie Moldenhauer aus Glycerinsäure, Böttinger ebenfalls daraus, aber nur in sehr kleiner Menge, Berzelius in derselben Weise aus Weinsäure. Alle diese Bereitungsarten lassen aber nach jeder Hinsicht viel zu wünschen übrig. Es war daher ein glücklicher Gedanke, dass Erlenmeyer [1]) die für die Bereitung des Acroleïns seit langer Zeit gebräuchliche Methode auf die Glycerinsäure, Böttinger nach Erlenmeyer's Vorgang auf die Weinsäure übertrug.

Ein inniges, sehr fein gepulvertes Gemenge von je 100 Gramm Weinsäure und 100 Gramm saurem schwefelsaurem Kali wird zu dem Ende in einer geräumigen (ungefähr zwei Liter fassenden) Retorte in der Art erhitzt, dass die Flamme eines sogenannten Dreibrenners den Boden der Retorte stets umkreist, ohne auf einer Stelle andauernd zu haften, damit der Retorteninhalt möglichst gleichförmig heiss, aber nicht stellenweise überhitzt wird. Die Masse schmilzt und schäumt stark, gibt zunächst Wasser und schweflige Säure, dann Brenztraubensäure ab. Ist unregelmässig erhitzt worden, so besitzt die Masse schwärzliche Farbe in

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 320.

Folge ausgeschiedener Kohle; hiedurch wird die Ausbeute wesentlich verringert. Bei gut geleiteter Operation gewinnt man 75—78 Gramm Destillat. Dasselbe ist von bräunlicher Farbe und riecht stark nach schwefliger Säure; durch möglichst beschleunigtes Fraktioniren lassen sich daraus 51 bis 52 Gramm reine Brenztraubensäure und etwa $^3/_4$ Gramm Brenzweinsäure gewinnen.

Bereitung der α-Ditolylpropionsäure.

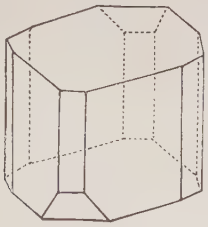
Zur Bereitung der α-Ditolylpropionsäure werden nach Böttingers Angabe in 150 Gramm auf — 10° C abgekühlter, reiner, concentrirter Schwefelsäure 10 Gramm kalt gehaltene Brenztraubensäure eingetropft und, nachdem beide Säuren gemischt sind, allmählich unter öfterem Schütteln 30 Gramm Toluol zugegeben.

Nach Verlauf einer Stunde ist die Condensation vollendet und schwimmt die α-Ditolylpropionsäure in Kryställchen auf der Schwefelsäure, worauf man 40 Gramm kalt gehaltenen Alkohol von — 5° C zu der Flüssigkeit gibt, dieselbe gut durcheinander schüttelt und das Ganze in einen Scheidetrichter bringt. Durch den Zusatz des Alkohol scheidet sich die α-Ditolylpropionsäure als weisser Krystallbrei von der mit Harz verunreinigten schwereren Schwefelsäure, und man erhält schliesslich aus 10 Gramm Brenztraubensäure 22 Gramm reine weisse α-Ditolylpropionsäure, die nach einmaligem Umkrystallisiren in schönen Krystallen vorliegt.

Die α-Ditolylpropionsäure löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol; im Röhrchen erhitzt, verflüchtigt sie sich unzersetzt und schmilzt bei 151—152° C.

Folgende krystallographische Notizen über die α-Ditolylpropionsäure verdanke ich der Güte des Herrn P. Friedländer.

Krystallsystem: Monosymetrisch.
Axenverhältniss: a : b : c = 0,9925 : 1 : 1,5797.
Axenschiefe: $\beta = 75^0 4'$.



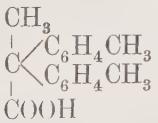
Durchscheinende bis durchsichtige Krystalle, durch fast gleiche Entwicklung von c (001) und m (110) häufig von rhomboëderartigem Habitus.

Die Flächen a (100) d ($\bar{1}0\bar{1}$) und n (120) wurden nur an wenigen Krystallen beobachtet und treten stets nur als schmale Abstumpfungen auf.

	beobachtet	berechnet
ac (100) (001)	$75^0 4'$	—
am (100) (110)	$43^0 48'$	—
ad (100) (101)	$35^0 55'$	—
mc (110) (001)	$79^0 29'$	$79^0 17\frac{1}{2}'$
md (110) ($\bar{1}0\bar{1}$)	$54^0 27'$	$54^0 14'$
mn (110) (120)	$18^0 4'$	$18^0 40'$
dn (100) (120)	$61^0 52'$	$62^0 28'$

Optische Axenebene (010) durch c (001) eine Axe sichtbar. Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{18}O_2$ oder



Sie ergab auf 0,4413 Gramm Substanz 1,3002 Gramm CO_2 und 0,2978 Gramm H_2O.

	berechnet	gefunden
C	80,30	80,35 pCt.
H	7,08	7,4 „

Durch Auflösen der α-Ditolylpropionsäure in alkoholischem Ammoniak wurde α-ditolylpropionsaures Ammoniak erhalten; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, die aber bei wiederholtem Auflösen Ammoniak verlieren. Versetzt man α-ditolylpropionsaures Natron mit Chlorcalcium, so bildet sich α-ditolylpropionsaurer Kalk, ein krystallinisches, in Wasser und Weingeist schwerlösliches Pulver.

0,2579 Gramm α-ditolylpropionsaures Calcium gaben 0,0630 Gr. Calciumsulphat = 0,0185 Gr. Calcium.

	berechnet	gefunden
Ca	7,32	7,18 pCt.

Der α-ditolylpropionsaure Baryt bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Das α-ditolylpropionsaure Blei ist ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver.

Das α-ditolylpropionsaure Kupfer wurde als blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Das α-ditolylpropionsaure Silber erhält man als weissen Niederschlag, der sich am Licht, sowie beim Stehen mit Wasser allmählig zersetzt.

0,3244 Gramm des bei 100° C getrockneten Silbersalzes gaben 0,0979 Gramm metallisches Silber.

	berechnet	gefunden
Ag	29,91	30,14 pCt.

Der α-ditolylpropionsaure Aethylester schmilzt bei 145° C. und krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen.

Die Analyse ergab auf 0,2276 Gr. Substanz 0,6754 Gr. CO_2 und 0,1617 Gr. H_2O.

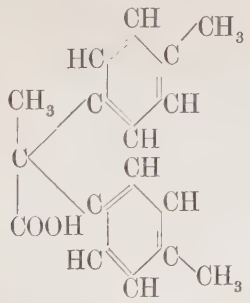
	berechnet	gefunden
C	80,85	80,93 pCt.
H	7,80	7,87 „

Ditolylaethan.

$CH_3\,CH\,(C_7\,H_7)_2$.

Um die Stellung der Methylgruppen in der α-Ditolylpropionsäure zu ermitteln, wurde die Säure, mit der vierfachen Quantität Aetzkalk vermischt, der Destillation unterworfen. Die Destillation ging glatt und ohne Verkohlung von statten; es wurde neben Wasser eine ziemliche Menge eines schweren, in Wasser untersinkenden Oeles erhalten, welches mit kohlensaurem Natron gewaschen, in Aether gelöst und hierauf durch Natrium getrocknet wurde.

Es siedet unter 723 mm Barometerdruck bei 293° bis 295° C und besitzt alle Eigenschaften des von O. Fischer[1]) beschriebenen Paraditolylaethans, woraus sich ergibt, dass durch die Condensation der Brenztraubensäure mit Toluol eine Paradimethyldiphenylpropionsäure entsteht.



Analyse I. ergab bei 0,2493 Gr. Substanz 0,8309 Gr. CO_2 und 0,1909 Gr. H_2O.

Analyse II. bei 0,1966 Gr. Substanz 0,6570 Gr. CO_2 und 0,1507 Gr. H_2O.

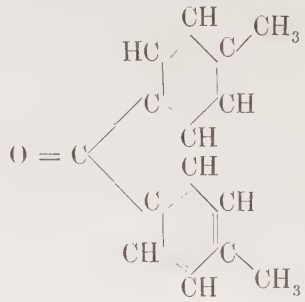
1) Siehe dessen Dissertationsschrift: Ueber Aldehydcondensationen.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	91,43	90,90	91,15 pCt.
H	8,57	8,51	8,52 „

Ditolylketon.

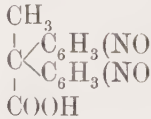
$CO(C_7H_7)_2$.

Die Identität des durch Kohlensäureabspaltung aus der α-Ditolylpropionsäure gewonnenen Ditolylaethans mit dem von O. Fischer durch Condensation des Aldehyds mit Toluol erhaltenen zeigt sich auch bei der Oxydation desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, da beide das bei 94° C schmelzende, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Ditolylketon liefern.



Einwirkung der Salpetersäure auf die α-Ditolylpropionsäure.

Dinitro-α-Ditolylpropionsäure.



Wird in eine auf —5° C abgekühlte Mischung von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure allmählig

fein verriebene α-Ditolylpropionsäure eingetragen, so löst sich in kurzer Zeit die eingetragene Säure ohne Gasentwicklung auf. Die entstandene, klare, gelbliche Flüssigkeit gibt auf Eis getropft eine weisse Fällung, welche abfiltrirt und ausgewaschen sich in heisser Essigsäure leicht löst und sich beim Erkalten in kleinen, etwas gelblichen Krystallen daraus abscheidet. Die erhaltenen Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig; sie schmelzen bei 129° C unter Zersetzung.

Die Analyse der bei 115° C getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

I. 0,2416 Gr. gaben 0,5243 Gr. CO_2 und 0,1072 Gr. H_2O entsprechend: 0,1430 Gr. C und 0,0119 Gr. H.

II. 0,1447 Gr. gaben 0,3148 Gr. CO_2 und 0,0630 Gr. H_2O entsprechend: 0,0858 Gr. C und 0,0070 Gr. H. Daraus ergaben sich folgende Procente.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	
C	59,30	59,19	59,33	pCt.
H	4,65	4,90	4,83	„

Die Stickstoffbestimmung der Dinitro-α-Ditolylpropionsäure ergab bei 0,3057 Gramm Substanz 22 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 12,5° C und 719 mm Barometerstand.

berechnet	gefunden
8,14 pCt.	8,07 pCt.

Wird die Säure in alkoholischem Ammoniak gelöst, so erhält man nach Verdampfung des Alkohols das dinitro-α-ditolylpropionsaure Ammonium in gelben krystallinischen Krusten, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Wird der Lösung des dinitro-α-ditolylpropionsauren Ammonium Chlorbariumlösung zugesetzt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der schwer in kaltem, leicht aber in heissem Wasser löslich ist und aus der heissen Lösung in Drusen krystallisirt.

0,3688 Gramm Substanz gaben 0,1023 Gramm $BaSO_4$ entsprechend: 0,0602 Gramm Ba.

	berechnet	gefunden
Ba	16,64 pCt.	16,31 pCt.

Das dinitro-α-ditolylpropionsaure Calcium ist in heissem Alkohol löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch aus.

Um die Nitrogruppen der Dinitro-α-Ditolylpropionsäure in die entsprechenden Amidogruppen überzuführen, wird die Säure in Alkohol gelöst, die Lösung mit Zinn und concentrirter Salzsäure versetzt und etwa eine halbe Stunde lang erwärmt. Die vom Zinn abfiltrirte Lösung wird hierauf zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser gelöst und aus der gewonnenen Lösung mittelst Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt.

Das Schwefelzinn wird abfiltrirt, die Lösung der salzsauren Diamido-α-Ditolylpropionsäure auf dem Wasserbade verdampft.

Aus der mit Alkohol versetzten, concentrirten Flüssigkeit scheiden sich wasserhelle Nadeln ab, die sich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösen.

Die alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Platinchloridlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst und durch dasselbe allmählig zersetzt wird.

0,2983 Gramm des bei 100° C getrockneten Platinsalzes gaben 0,0875 Gramm Pt.

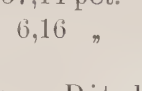
	berechnet	gefunden
Pt	29,56 pCt.	29,33 pCt.

Wird der wässerigen Lösung der salzsauren Amidosäure essigsaures Natron zugesetzt, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich an der Luft sofort bläut und hierauf röthet.

0,1060 Gr. der im Vacuum getrockneten Amidosäure gaben 0,2213 Gr. CO_2 und 0,0611 Gr. H_2O entsprechend: 0,0603 Gr. C und 0,0068 Gr. H.

	berechnet	gefunden
C	57,14 pCt.	56,93 pCt.
H	6,16 „	6,41 „

Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure.



Wird gepulverte α-Ditolylpropionsäure in eine auf -5^0 C abgekühlte Mischung von zwei Theilen rauchender Salpetersäure und einem Theile concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich in dem Säuregemisch allmählig ohne Gasentwicklung auf.

Die erhaltene gelbrothe Flüssigkeit auf Eis getropft gibt eine gelblichweisse Fällung, welche sich leicht in heissem Alkohol löst.

Aus der erkalteten Lösung scheiden sich hellgelbe, durchsichtige Krystalle ab, die nach einigem Liegen ihr Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht auf und scheiden sich aus diesen Lösungsmitteln theils in kleinen Kryställchen, theils in krystallinischen Körnern ab.

Der reine Körper schmilzt bei $223^0 - 225^0$ C unter Bräunung und Aufschäumen.

Im Reagenzglas erhitzt, verkohlen sie unter Feuererscheinung.

Analyse I. ergab auf 0,1544 Gr. des bei 150^0 getrockneten Nitroproduktes 0,2666 Gr. CO_2 und 0,0551 Gr. H_2O entsprechend: 0,0727 Gr. C und 0,0061 Gr. H.

Analyse II: 0,3613 Gr. gaben 0,6284 Gr. CO_2 und 0,1082 Gr. H_2O entsprechend: 0,1714 Gr. C und 0,0120 Gr. H.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	47,00 pCt.	47,09 pCt.	47,43 pCt.
H	3,22 „	3,63 „	3,32 „

Die Stickstoffbestimmung der Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure ergab bei 0,1438 Gramm Substanz 15,5 ccm Stickstoff bei 10° C und 724 mm Barometerdruck.

	berechnet	gefunden
N	12,9 pCt.	12,68 pCt.

Durch Auflösen der Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure in alkoholischem Ammoniak wurde das tetranitro-α-ditolylpropionsaure Ammoniak in gelben glänzenden Kryställchen erhalten; dieselben lösen sich leicht in Alkohol und in Wasser auf.

Kocht man Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen Baryts den in Wasser leichtlöslichen tetranitro-α-ditolylpropionsauren Baryt, welcher mit Eisenchloridlösung einen gelben unlöslichen Niederschlag gibt.

Mit schwefelsaurem Zink erhält man einen weissen in Wasser schwerlöslichen Niederschlag.

Das tetranitro-α-dilotylpropionsaure Silber erhält man als einen weissen, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslichen Niederschlag.

Einwirkung von Brom auf die α-Ditolylpropionsäure.

Monobrom-α-Ditolylpropionsäure.

Zur Darstellung dieser Bromverbindung wurde die α-Ditolylpropionsäure in Chloroform gelöst und allmählig Brom zugesetzt.

Da bei gewöhnlicher Temperatur die Bromwasserstoffentwicklung nur langsam von statten geht, wurde der Kolben mit der Säurelösung mit einem aufgerichteten Kühler versehen und im Wasserbade erwärmt.

Nachdem keine Bromwasserstoffentwicklung mehr statt fand, wurde im Dampfbade das überschüssige Brom verjagt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Monobrom-α-Ditolylpropionsäure krystallisirt in Drusen, die bei 143°—144° C schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig lösen.

Nach öfterem Umkrystallisiren wurde eine Analyse des Körpers gemacht, welche folgende Werthe ergab:

I. 0,2763 Gr. gaben 0,6182 Gr. CO_2 und 0,1282 Gr. H_2O entsprechend: 0,1686 Gr. C und 0,01425 Gr. H; ferner ergaben

II. 0,2265 Gr. 0,5073 Gr. CO_2 und 0,1023 Gr. H_2O entsprechend: 0,1383 Gr. C und 0,01137 Gr. H.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	61,2 pCt.	61,02 pCt.	61,08 pCt.
H	5,1 „	5,16 „	5,02 „

Die Brombestimmung ergab bei 0,4212 Gramm Säure 0,2362 Gramm Bromsilber entsprechend: 0,1005 Gramm Br.

	berechnet	gefunden
Br	24,02 pCt.	23,86 pCt.

Durch Kochen der Monobrom-α-Ditolylpropionsäure mit in Wasser vertheilter kohlensaurer Magnesia erhält man das im kochenden Wasser leicht lösliche Magnesiasalz, welches bei Zusatz von Chlorbaryumlösung einen weissen, selbst im kochenden Wasser schwer löslichen Niederschlag von monobrom-α-ditolylpropionsauren Baryt gibt.

0,3586 Gramm Barytsalz gaben 0,1057 Gramm $BaSO_4$ entsprechend: 0,0622 Gramm Ba.

	berechnet	gefunden
Ba	17,1 pCt.	17,34 pCt.

Das monobrom-α-ditolylpropionsaure Eisenoxyd erhält man als einen gelblichweissen Niederschlag, der sich im kochenden Wasser löst, bei längerem Kochen aber unter Ausscheidung von Eisenoxyd zersetzt.

Das Kupfersalz ist ein flockiger, hellgrüner Niederschlag, der sich nur schwer im kochenden Wasser löst.

Das monobrom-α-ditolylpropionsaure Silber wird als weisser, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag erhalten.

Das monobrom-α-ditolylpropionsaure Quecksilberoxyd scheidet sich in weissen Flocken ab, die sich sowohl im heissen Alkohol als auch im Wasser leicht lösen.

Verhalten der α-Ditolylpropionsäure gegen Oxydationsmittel.

Nach der Natur der α-Ditolylpropionsäure, welche nach den obigen Ausführungen drei oxydable Methylgruppen enthält, liesse sich erwarten, dass bei Anwendung von Oxydationsmitteln folgende Säuren entständen.

1. $$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}.$$

2. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4COOH \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}.$$

3. $$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4COOH \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}.$$

4. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{cases} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}$$ oder

5. $$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\begin{cases} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}.$$

Allein weder durch verdünnte Salpetersäure, welche selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf die α-Ditolylpropionsäure war, noch durch das Fittig'sche Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, welches die Säure unter Abspaltung von CO_2 zu Ditolylketon

$$\begin{matrix} \overline{CO}\,C_6H_4CH_3 \\ \text{—}\,C_6H_4CH_3 \end{matrix},$$

Carbonylphenylmethylphenylketon

$$\begin{matrix} \overline{CO}\,C_6H_4COOH \\ \text{—}\,C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

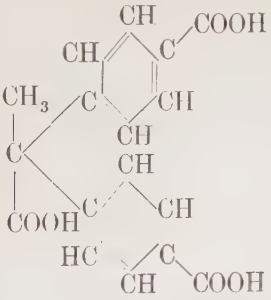
und zu Benzophenondicarbonsäure

$$\begin{matrix} \overline{CO}\,C_6H_4COOH \\ \text{—}\,C_6H_4COOH \end{matrix}$$

oxydirte, konnten diese Produkte erhalten werden.

Bei einem weiteren Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kali zeigte es sich, dass dasselbe die α-Ditolylpropionsäure ohne Abspaltung von Kohlensäure oxydirte und in eine Diphenylaethantricarbonsäure überführte.

Diphenylaethantricarbonsäure.



Setzt man nämlich einer kochenden wässerigen Lösung von α-ditolylpropionsaurem Natron so lange übermangansaures Kali zu, bis dasselbe nicht mehr reduzirt wird, so erhält man nach Entfernung des Ueberschusses durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol ein wasserhelles Filtrat, aus welchem

sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine weisse weiche Masse abscheidet, die in kurzer Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt.

Die erhaltene Säure löst sich nur schwer in Wasser, leicht aber in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, und scheidet sich aus den Lösungsmitteln in farblosen glänzenden Krystallen ab.

Von concentrirter Salpetersäure wird die Diphenylaethantricarbonsäure nur schwer angegriffen, da sich die in der Wärme gelöste Säure beim Erkalten zum grössten Theil unverändert in glänzenden Krystallen abscheidet. Die reine Säure schmilzt bei 253°—255° C.

Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_{17}H_{14}O_6$, indem sie folgende Zahlen ergab:

I. 0,3274 Gramm Säure gaben 0,7830 Gramm CO_2 und 0,1491 Gramm H_2O entsprechend: 0,2135 Gramm C und 0,0165 Gramm H.

II. 0,6041 Gramm Säure gaben 1,4424 Gramm CO_2 und 0,2531 Gramm H_2O entsprechend: 0,3933 Gramm C und 0,0281 Gramm H.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	64,97 pCt.	65,21 pCt.	65,11 pCt.
H	4,46 „	5,06 „	4,65 „
O	30,57 „		
	100,00 pCt.		

Neutrale Salze. Wird die Diphenylaethantricarbonsäure mit überschüssigem weingeistigen Ammoniak erwärmt, so krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz beim Erkalten in Nadeln aus, die sich sowohl in Wasser als auch in Weingeist leicht lösen.

Wird die Lösung des neutralen diphenylaethantricarbonsauren Ammoniaks mit Chlorbaryumlösung versetzt, so erhält

man einen weissen, in kochendem Wasser nur wenig löslichen Niederschlag von diphenylaethantricarbonsaurem Baryt.

Das neutrale diphenylaethantricarbonsaure Eisenoxydul wird als gelblichweisser, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten.

Das neutrale diphenylaethantricarbonsaure Eisenoxyd bildet einen gelbbraunen flockigen Niederschlag.

Das neutrale diphenylaethantricarbonsaure Zink ist im kalten Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung in Flocken aus.

Das neutrale Bleisalz ist ein weisser schwerer Niederschlag, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst.

Das neutrale Quecksilberoxydsalz ist sowohl in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich.

Das neutrale diphenylaethantricarbonsaure Silber ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich nur schwer im kochenden Wasser löst.

0,3145 Gramm des bei 120° C getrockneten Silbersalzes gaben geglüht 0,1594 Gramm Ag.

	berechnet für neutrales Salz	gefunden
Ag	51,02 pCt.	50,62 pCt.

Saure Salze. Wird eine Sodalösung mit so viel Diphenylaethantricarbonsäure gekocht, dass ein Theil der Säure ungelöst bleibt, so erhält man ein Dinatriumdiphenylaethantricarbonat.

Diese Säurelösung gibt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

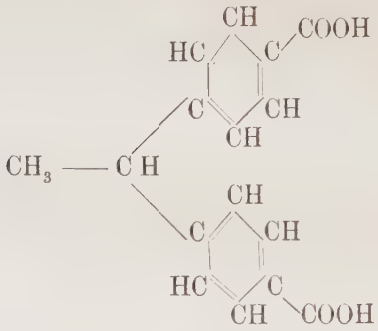
Kupferacetat erzeugt mit dieser Säurelösung einen blaugrünen, in heissem Wasser schwerlöslichen Niederschlag.

Das saure diphenylaethantricarbonsaure Silber ist ein weisses, in heissem Wasser leicht lösliches Salz.

0,4864 Gramm des bei 120° C. getrockneten Niederschlages gaben geglüht 0,1982 Gramm Ag.

	berechnet für das saure Salz	gefunden
Ag	40,90 pCt.	40,75 pCt.

Diphenylaethandicarbonsäure.



Bei dem Erhitzen der Diphenylaethantricarbonsäure bemerkt man, dass sich dieselbe unter Gasentwicklung zersetzt und ein krystallinisches Sublimat liefert.

Um diese neue Verbindung darzustellen, wurde eine Retorte zur Hälfte mit der Diphenylaethantricarbonsäure beschickt und im Oelbade bis zu 280° C erhitzt.

Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich durch die entwickelte Kohlensäure das vorgelegte Barytwasser milchig getrübt und der Retortenhals war erfüllt mit über zolllangen Nadeln der sublimirten Säure.

Die Diphenylaethandicarbonsäure löst sich leicht in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt.

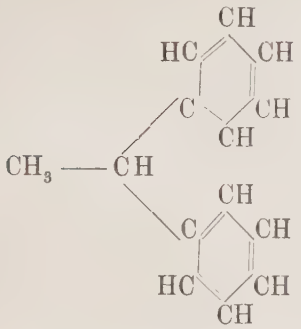
Der reine Körper schmilzt bei 275° C.

Die Analyse ergab bei 0,3048 Gr. Säure 0,7921 Gr. CO_2 und 0,1445 Gr. H_2O entsprechend: 0,2163 Gr. C und 0,0160 Gr. H.

	berechnet	gefunden
C	71,11 pCt.	70,96 pCt.
H	5,18 „	5,26 „

Das diphenylaethandicarbonsaure Calcium wurde durch längeres Kochen der in Wasser vertheilten Säure mit Kreide gewonnen. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser und wurde durch Verdampfen der Lösung im krystallinischen Zustand erhalten.

Diphenylaethan.



Da bei der Oxydation der Ditolylpropionsäure mit Permanganat ebensogut die Methylgruppe der Propionsäure oxydirt werden konnte, als die Methylgruppen des Toluols, so wurde, um nachzuweisen, dass eine Oxydation der letzteren Gruppen vorliegt, die Diphenyldicarbonsäure mit der vierfachen Menge Natronkalkes gemischt und die Mischung der Destillation unterworfen.

Das Destillationsprodukt war ein auf dem mitübergegangenen Wasser schwimmendes Oel, das, nachdem es mit Soda gewaschen und mit Natrium getrocknet war, bei 286° C. destillirte und alle Eigenschaften besass, die dem aus dem Aldehyd dargestellten Diphenylaethan zukommen.

Analyse I. ergab bei 0,0979 Gramm Diphenylaethan 0,3322 Gramm CO_2 und 0,0688 Gramm H_2O entsprechend: 0,0906 Gramm C und 0,00764 Gramm H.

Analyse II. 0,1544 Gramm Substanz 0,5232 Gramm CO_2 und 0,1092 Gramm H_2O entsprechend: 0,1427 Gramm C und 0,0121 Gramm H.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C	92,30 pCt.	92,50 pCt.	92,42 pCt.
H	7,69 „	7,80 „	7,83 „

Zum Schlusse drängt es mich Herrn Dr. C. Böttinger, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Dr. Königs für ihre liebenswürdigen Unterweisungen, desgleichen meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Baeyer für die mir bereitwilligst ertheilten Rathschläge meinen innigsten Dank abzustatten.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 3

II. Darstellung der Brenztraubensäure 18

III. Bereitung der α-Ditolylpropionsäure 20

IV. Nitroderivate der α-Ditolylpropionsäure 24

V. Bromderivate der α-Ditolylpropionsäure 28

VI. Oxydationsproducte der α-Ditolylpropionsäure 30